

## ⑯公開特許公報 (A)

平1-230652

⑯Int. Cl. 4

C 08 L 23/08  
83/04

識別記号

LDK  
LRY

府内整理番号

7107-4J  
6609-4J

⑯公開 平成1年(1989)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

## ⑯発明の名称 樹脂組成物

⑯特 願 昭63-57733

⑯出 願 昭63(1988)3月10日

⑯発明者 山田 邦夫 千葉県市原市姉崎海岸5-1 住友化学工業株式会社内  
 ⑯発明者 市川 昌彦 東京都中央区日本橋2丁目7番9号 住友化学工業株式会社内  
 ⑯発明者 久保 幸治 千葉県市原市姉崎海岸5-1 住友化学工業株式会社内  
 ⑯出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑯出願人 ダウコーニング株式会社 神奈川県足柄上郡山北町岸507番地1  
 ⑯代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 10~175 重量部のポリジオルガノシロキサンと100 重量部のエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体との混練物であって、還流キシレン中で不溶である物質が混練物合計の少なくとも10重量%含有することを特徴とする樹脂組成物。

(2) ポリジオルガノシロキサンが0.020 インチより大きいウイリアムス可塑度をもつトルエン可溶ガムであり、珪素原子1個あたりの有機基の比が約2であって、その際それら有機基はメチル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれ、0.2~1.7モル%までのケイ素原子はビニル基又はアリル基をもち、かつフェニル基は有機基の50%以下で存在する請求項1に記載の樹脂組成物。

(3) エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体はコモノマー含有率が5~40重量%、メルトフローレートが0.1~100g/10minである請求項1に記

載の樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明はポリジオルガノシロキサンとエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体からなる樹脂組成物に関するものである。

## &lt;従来の技術&gt;

ポリジオルガノシロキサンとポリエチレンまたはエチレン酢酸ビニルコポリマーとを混練して性質の新しい組合せを達成することによって多くの有用な材料が得られている。ポリマーは一般的には相溶性がないので、安定で有用な混練物を得ることがしばしば困難である。このような場合、ブロック共重合あるいはグラフト共重合のような技法によって、ポリマー類に相溶性を持たせて安定有用な混練物を得ることが行われている。

特公昭52-36898号公報においてポリジオルガノシロキサンガムとポリエチレンとを混練することにより、また特公昭56-1201号公報においてポリジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポ

リマーとを混練することにより加工性が良好で機械的に優れたグラフト共重合体が作られることが開示されている。

ポリジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーとの混練生成物は、単独使用、又は他の熱可塑性プラスチック等とのブレンドにより、これらの樹脂単独では得られない各種の性質、たとえば耐衝撃性、耐薬品性、潤滑性、剝離性、耐摩耗性、消耗性、耐老化性、気体透過性等を付与することができる。

しかしながら特公昭56-1201号公報にも記載のごとくポリジオルガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーとの混練温度領域は、170℃～235℃と狭く、230℃の混練すでに着色と物性の変化を引き起こす。この現象はエチレン酢酸ビニルコポリマーが熱的に不安定で、230℃以上で分解して酢酸を放出することに起因する。この熱分解は混練機に対しても腐食等を起こすので混練温度上限は厳密に守らねばならない。

また、加工時においても同様であり、ポリジオル

リアムス可塑度が0.020インチより大きいトルエン可溶ガムである。これらのガムは本質的にはジオルガノシロキサン単位から成り、従って珪素原子1個あたりの有機基の比が約2.0となる。

他のシロキサン単位としては末端基となるトリオルガノシロキサン単位またはジオルガノヒドロキシシロキサン単位の他、少量でモノオルガノシロキサン単位、 $\text{SiO}_2$ シロキサン単位が存在してもよい。

これらのガムの有機基はメチル基、フェニル基、ビニル基、及びアリル基から選ばれ、これはジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルアリルシロキサン単位、及びフェニルビニルシロキサン単位のようなジオルガノシロキサン単位として存在する。存在する他のシロキサン単位はジオルガノシロキサン単位と同じ有機単位を含む。ポリジオルガノシロキサン分子はトリオルガノシロキサン単位またはヒドロキシル基で末端封鎖されることが好ましい。しかし、高分子量分子上の末端基の数は全ガム組成物について顕著な量を示

ガノシロキサンガムとエチレン酢酸ビニルコポリマーの混練生成物も235℃以上の温度で加工すると同様の脱酢酸反応により着色、劣化を起こし、加工製品の物性的性質の激しい悪化と着色を示す。また同様に加工機に対しても腐食の影響は避けられないと言う欠点があった。

＜発明が解決しようとする課題＞

かかる現状に鑑み、本発明の目的は混練時又は加工時における熱安定性の良好なポリジオルガノシロキサンとエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の樹脂組成物を提供することである。

＜課題を解決するための手段＞

本出願に係る発明は、次の様な構成要件を備えることを特徴とする。即ち、10～175重量部のポリジオルガノシロキサンと100重量部のエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体との混練物であって、還流キシレン中で不溶である物質（以下ゲルという。）が混練物合計の少なくとも10重量%含有する樹脂組成物である。

本発明に適するポリジオルガノシロキサンはウイ

すものではないので、他の末端封鎖基でもよい。本発明にとって適当なポリジオルガノシロキサンはビニルまたはアリル、好ましくはビニルを含有する0.2モル%～17モル%のシロキサン単位を有するものである。

本発明において用いられるエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、エチレンとラジカル共重合し得るコモノマーと有機過酸化物や酸素等の遊離基発生剤を使用して共重合することによって得られるものである。共重合反応は、通常130ないし300℃の重合温度下、500ないし3000kg/cm<sup>2</sup>の重合圧力下で実施される。

エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては具体的には、エチレンとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等との共重合体、及びエチレンとメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等との共重合体があげられる。これらの共重合体は1種のみならず2種以上の混合組成物を用いるこ

ともできる。

本発明で用いるエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体に含まれるコモノマーの含有量は5~40重量%であり、特に10~30重量%が好ましい。コモノマーの含有量が5%より低いと、ゲル含量が組成物合計の少なくとも10重量%含有する樹脂組成物は得られない。コモノマーの含有量が40重量%より高いと、本発明の効果は飽和に達すると共に、樹脂組成物が粘着性を帯び、例えば造粒時のペレット化が困難になり実用性に乏しい。

本発明で用いるエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のメルトフローレートは0.1ないし100g/10minであり、5~50g/10minの範囲にあることが好ましい。メルトフローレートが0.1g/10minより低いと、溶融粘度が高くなりすぎてポリジオルガノシロキサンとの相溶性に劣る。一方100g/10minより高いと、安定均質な混合組成物を得ることは可能であるが、機械的強度のごとき実用物性が劣り好ましくない。

本発明に用いられるエチレン-(メタ)アクリル

均質であり、常温に於いてそれぞれの層へ分離する事がない。又、一方の物質が他方の物質からしみ出ることがなく、組成物がしみ出しあるいは分離を伴うことなく広範囲の加工温度範囲にわたって使用できる。

これらの安定な組成物をつくるには、10 sec<sup>-1</sup>より大きい剪断速度をもつて機械的に混練される。

混練温度は、170℃~350℃、望ましくは170℃~280℃である。170℃以下の温度においては、グラフト化されにくく、350℃以上の温度においては、変色と物理的性質の劣化が生じる。

ポリジオルガノシロキサンとエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の機械的混練操作を、剪断下でかつ適当な温度において続けると、混練中の粘度はもとの粘度をこえて上昇し最大粘度に達する。この最大粘度になった時に混練操作を停止する。この時、ゲル含量が全混練物の少なくとも10重量%含有しなければならない。ゲル含量が、10重量%より少ないと、得られた樹脂組成物がペトツキ

酸エステル共重合体は、他の公知の配合剤、たとえば耐候安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、無機または有機の充填剤などを含有していてもよい。

本発明の方法に於いては、10~175重量部のポリジオルガノシロキサンを100重量部のエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体と混合する。ポリジオルガノシロキサンが175重量部より多いとエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体との相溶性の限界を越えるため、粘着性とペトツキを帯びた樹脂組成物になるため、実用に供し得ない。

本発明の方法によって得られた組成物を他の熱可塑性プラスチックスへの添加剤として使用するときには、100~160重量部のポリジオルガノシロキサンを100重量部のエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体と混合することが好ましい。

エチレン-(メタ)アクリル酸エステルとポリジオルガノシロキサンとの組成物はある特定条件下でそれらを機械的に混合することによってつくることができる。この特定条件下で混練された組成物は、

感があり粘着性を帯びているため、実用に供し得ない。

本発明の適当な混練機としては、パンパリーミキサー、プラベンダープラスチコーダー、混練押出機等が使用できる。

この方法により製造された組成物は安定で均質な組成物であって、乾燥状で非粘着性のペレットへ容易に成形される。このペレットは通常の加工技術によって容易に処理できる。この組成物は、良好な電気的性質、ガス透過性、他の熱可塑性プラスチックスとの相溶性、可撓性を有し、有機バーオキサイド、紫外線照射、ガンマ線照射などにより架橋できる等の優れた性質を有しているため、電線及びケーブルの被覆、医療用途、他の熱可塑性プラスチックスの改質剤のような用途に使用することができる。

<実施例>

以下の実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。尚、実施例及び比較例において各物性の評価方法は次の方法によった。

(1) メルトフローレート (MFR)

JIS -K 6730に準拠した。

得られた樹脂組成物のMFRが、用いたエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合自身のMFRより高いとグラフト反応が不十分であるか、又は熱安定性の悪い樹脂組成物が得られていると判定される。

(2) 引張強さ、伸び

JIS -K 6730に準拠した。

(3) 硬度（ショア-A）

ASTM D926に準拠した。

(4) 加工性

混練造粒された樹脂組成物が、乾燥状でかつ非粘着性ペレットの形態で得られるものを‘良’そうでないものを‘不良’として判定した。

(5) ゲル含量（還流キシレン不溶物含有量）

混練造粒された樹脂組成物を還流キシレン中で20時間抽出することによって、得られる不溶物質の組成物全体に対する割合を重量%で示す。

(6) 外観

樹脂組成物の熱安定性の尺度として、着色度の目視判定、臭気官能テストを行い、白色で臭気のないも

ー1と同様に調整した混練組成物について物性を測定した。第1表にその結果を示した。

第1表

	MFR (g/ 10min)	引張強さ (kg/ cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	硬度 (%)	加工性	ゲル 含量 (wt%)	外観	臭気
実-1	0.08	20	200	65	良	28	白色	無
比-1	1.5	10	150	32	不良	4	白色	無

実施例-2

実施例-1のエチレン-メタクリル酸メチル共重合体の代わりに、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（MFR=7g/10min、アクリル酸エチル含有量=1.8重量%）を用いて実施例-1と同一の条件で調整した混練組成物について物性を測定した。

比較例-2

珪素原子1個あたり0.12モル%のビニル基を含むポリジオルガノシロキサンを用いた以外は実施例-2と同様に調整した混練組成物について物性を測定した。第2表にその結果を示した。

のを正常、その他は異常と判定される。

(7) ウイリアムス可塑度

ASTM D926に準拠した。

実施例-1

珪素原子あたり2.08モル%のビニル基をもち、約0.06インチのウイリアムス可塑度をもち、かつ9.8モル%のジメチルシロキサン単位と2モル%のメチルビニルシロキサン単位であるジメチルビニルシロキサン基で末端封鎖されたトルエン可溶ポリジオルガノシロキサンの2700gと、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体（MFR=7g/10min、メタクリル酸メチル含有量10重量%）の1800gをO型インテンシブミキサー（容量4.5ℓ）で190℃、75rpmで15分間混練した後、P65-16AD型押出造粒機で造粒した混練組成物について物性を測定した。

第1表にその結果を示した。

比較例-1

実施例-1と同一試料及び同一の組成のポリジオルガノシロキサンとエチレン-メタクリル酸メチル共重合体を、混練時間を5分間にした以外は実施例

第2表

	MFR (g/ 10min)	引張強さ (kg/ cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	硬度 (%)	加工性	ゲル 含量 (wt%)	外観	臭気
実-2	0.07	35	250	50	良	36	白色	無
比-2	2.3	15	100	28	不良	8	白色	無

実施例-3

実施例-1と同一試料及び同一組成のポリジオルガノシロキサンとエチレン-メタクリル酸メチル共重合体を、混練温度250℃にした以外は実施例-1と同様に調整した混練組成物について物性を測定した。第3表にその結果を示した。

比較例-3

実施例-3のエチレン-メタクリル酸メチル共重合体の代わりに、エチレン-酢酸ビニール共重合体（MFR=7g/10min、酢酸ビニール含有量=1.0重量%）を用いて実施例-3と同一条件で調整した混練組成物について物性を測定した。

第3表にその結果を示した。

第3表

	MFR (g/ 10min)	引張強 さ(kg/ cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	硬度	加工 性	ゲル 含量 (wt%)	外観	臭氣
実-3	0.05	25	230	65	良	32	白色	無
比-3	>100	10	50	30	不良	7	褐色	強

## 実施例-4

実施例-1と同一試料及び同一組成のポリジオルガノシロキサンとエチレン-メタクリル酸メチル共重合体を、混練温度300℃にした以外は実施例-1と同様に調整した混練組成物について物性を測定した。第3表にその結果を示した。

## 比較例-4

実施例-4のエチレン-メタクリル酸メチル共重合体の代わりに、エチレン-酢酸ビニール共重合体(MFR=7g/10min、酢酸ビニール含有量=10重量%)を用いて実施例-4と同一条件で調整した混練組成物について物性を測定した。

第4表にその結果を示した。

第4表

	MFR (g/ 10min)	引張強 さ(kg/ cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	硬度	加工 性	ゲル 含量 (wt%)	外観	臭氣
実-3	0.04	30	250	60	良	35	白色	無
比-3	エチレン-酢酸ビニール共重合体が分解するため混練不能							強

## &lt;発明の効果&gt;

本発明による樹脂組成物によって混練時の熱安定性が著しく改善された。又、当該組成物の加工時の熱安定性も著しく改善された。

